Application No. 10/616,889 Paper Dated: January 30, 2004

In Reply to USPTO Correspondence of 12/09/2003

Atorney Docket No. 4366-031330

FEB 0 2 2004 &

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Group Art Unit

1713

Application No.

10/616,889

Applicants

Ji-Hyang KIM et al.

Filed

July 10, 2003

Title

PERFLUOROSTYRENE COMPOUNDS, AND

COATING SOLUTION AND OPTICAL

WAVEGUIDE DEVICE USING THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

MAIL STOP PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Attached hereto is a certified copy of Korean Patent Application No. 10-2002-0040901 which corresponds to the above-identified United States application and which was filed in the Korean Patent Office on July 12, 2003.

The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for this application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON ORKIN & HANSON, P.C.

Richard L. Byrne, Reg. No. 28,498

Attorney for Applicants 700 Koppers Building 436 Seventh Avenue

Pittsburgh, PA 15219-1818 Telephone: 412/471-8815 Facsimile: 412/471-4094

Ji-Hyang KIMetal. Serial No. 10/616,889



This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

벋

10-2002-0040901

Application Number

2002년 07월 12일

JUL 12, 2002

Date of Application

원

(주)젠포토닉스 인 :

Zen Photonics

Applicant(s)



2003

07

12

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0003

【제출일자】 2002.07.12

【발명의 명칭】 퍼플루오로스티렌 화합물, 이를 이용한 코팅액 및 광도파

로형 광소자

【발명의 영문명칭】 Perfluorostyrene compounds, Coating solution and

Optical waveguide device using the same

【출원인】

【명칭】 (주)젠포토닉스

【출원인코드】 1-2000-010398-7

【대리인】

【성명】 박우근

 【대리인코드】
 9-2001-000375-1

【포괄위임등록번호】 2001-056945-2

【대리인】

【성명】 김영수

【대리인코드】 9-2000-000221-6

【포괄위임등록번호】 2001-056943-8

【대리인】

【성명】 박건우

 【대리인코드】
 9-2001-000036-3

【포괄위임등록번호】 2001-056944-5

【발명자】

【성명의 국문표기】 김지향

【성명의 영문표기】 KIM, Ji Hyang

【주민등록번호】 741222-2820717

【우편번호】 302-150

【주소】 대전광역시 서구 만년동 상록수 107-901

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김재일

【성명의 영문표기】 KIM, JAE IL

【주민등록번호】 730202-1641711

【우편번호】 305-390

【주소】 대전광역시 유성구 전민동 292-4

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김태균

【성명의 영문표기】KIM, Tae Kyun【주민등록번호】721208-1709912

【우편번호】 305-503

【주소】 대전광역시 유성구 송강동 10-3 송강마을아파트 201-1206

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이형종

【성명의 영문표기】 LEE,Hyung Jong

【주민등록번호】 671013-1903916

【우편번호】 305-503

【주소】 대전광역시 유성구 송강동 한마을아파트 106-202

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 한선규

【성명의 영문표기】HAN, Seon Gyu【주민등록번호】580104-1029714

【우편번호】 302-150

【주소】 대전광역시 서구 만년동 강변아파트 101-1003

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대

리인 박우

근 (인) 대리인

김영수 (인) 대리인

박건우 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 39,000 원 【가산출원료】 11 면 37,400 원 【우선권주장료】 0 건 0 원 【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 76,400 원

【감면사유】 소기업 (70%감면)

【감면후 수수료】 23,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2.소기업임을 증명하는 서류[사업자등록증사본,원천징수이행상황신고 서사본]_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 분자 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물, 이 불소화합물을 이용한 코팅액 및 이를 이용한 광도파로형 광소자에 관한 것이다. 본 발명은 분자 말단의 퍼플루오로스티렌기의 도입을 통하여 자외선 경화 또는 열경화 반응에 의해 박막 형성이 용이하고 열안정성 및 내화학성이 뛰어나며, 광흡수에 의한 손실이 작고 복굴절률이 낮아서 우수한 광도파로형 광소자를 제공할 수 있다.

(화학식 1)

상기식에서, Z는 0 또는 S 이고, RF 는 지방족 또는 방향족 기이며, y는 1 ~ 10의 자연수이고, y'은 0 ~ 1의 정수이고, x는 0 ~ 200까지의 정수이고.

B는 단일결합, 또는 -CO-, -SO₂-, -S- 및 -O- 로부터 선택된 하나이며, Hal은 F, Cl, Br 및 I 로부터 선택된 하나이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

퍼플루오로스티렌, 광도파로, 광소자, 자외선 경화

【명세서】

【발명의 명칭】

퍼플루오로스티렌 화합물, 이를 이용한 코팅액 및 광도파로형 광소자 {Perfluorostyrene compounds, Coating solution and Optical waveguide device using the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 분자 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물을 혼합하여, 그 굴절률의 변화를 도시한 것이다.

도2는 분자 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 혼합물의 중량비에 의한 정밀한 굴절률 변화를 도시한 것이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 본 발명은 분자 말단에 퍼플루오로스티렌(perfluorostyrene)기를 가진 불소화합물, 이를 이용한 코팅액 및 광도파로형 광소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 광도파로 소 자용 불소화합물은 광스위치, 가변 광감쇠기(Variable Optical Attenuator, VOA), 가변 및 비가변 파장필터, 도파로 열격자(Arrayed Waveguide Grating, AWG) 소자 등 다양한 평면 도파로형 광소자의 코아 및 클래딩에 사용되는 물질이다.
- 일반적으로 광도파로 소자용 고분자 재료로 제작된 광소자가 신뢰성을 최우선으로 하는 옥내 또는 옥외의 통신망에 사용되므로 고분자 재료 자체는 매우 높은 열적 및 화

경 안정성을 요구한다. 또한 광소자 특성에 직접적 영향을 미치는 $1.3\sim1.55\mu m$ 파장 대역에서의 낮은 광진행 손실, 미세한 굴절율 조절성, 낮은 복굴절률이 요구되며, 광소자제작을 위하여 기판관의 접착력, 우수한 코팅성, 다층 박막 형성성, 다양한 기판의 사용가능성이 크게 요구된다. 요구 물성 중에서 가장 중요한 특성은 광진행 손실과 복굴절률이다. 고분자 박막에서의 광진행 손실은 주로 분자의 진동모드에 의한 흡수가 원인이다. 통상적으로 고분자는 대략 $1.0\sim1.7\mu m$ 의 파장영역에서 알킬기, 페닐기 등의 유사한 작용기의 스트레칭(stretching) 진동과 디포메이션(deformation) 진동에 따른 고조파(hamonic)의 배음(overtone)에 기인된 광흡수가 존재한다. 근적외선 파장 영역에서의 이러한 광흡수는 분자내에 존재하는 C-H 결합(또는 0-H, N-H)의 수소를 중수소(D)나 불소(F)와 같은 할로겐 원소로 치환하면 흡수영역이 5 ~ 25 μm 파장대로 이동하여 통신 파장 영역에서의 광손실을 줄일 수 있다. 박막의 복굴절률은 분자 구조와 박막 공정에서의 스트레스에 의하여 생긴다.

- 이러한 모든 요구 조건을 만족시키기 위하여 다양한 고분자 재료의 개발이 이루어져 왔다. 400℃정도의 고온에서도 내열성이 우수한 재료로 알려져 있는 불소치환 폴리이미드를 광도파로 소자용 재료로 응용하고자 하는 노력이 지속적으로 이루어져 왔다 (U.S. Pat. No 5,598,501, Macromolecules, vol 27, pp6665, 1994 그리고 Electronics Letters, 29(3) 269, 1993). 그러나 폴리이미드는 0.7 dB/cm 이상의 비교적 큰 광전송 손실과 0.008 이상의 큰 복굴절률을 가지는 단점이 있다.
- 6> 한편, 다양한 조성물로 구성된 자외선 경화성 불소 치환 아크릴레이트 (UV curable fluorinated acrylate)는 불소의 함량 조절로 1.55μm에서 광손실이 0.3dB/cm 로

비교적 낮으며 복굴절률이 0.0008로 거의 편광에 무관하였다 (U.S. Pat. 6,306,563 B1, 그리고 IEEE Journal of selected topics in quantum electronics vol.6, pp54, 2000).

불소 치환 폴리아릴렌에테르는 저유전율, 우수한 기계적 강도 및 가공성 (미국 특허공고 제5,115,082호)으로 잠재적 광고분자 재료로의 가능성을 보여주었으며 이 고분자시스템에 열경화성 반응기의 도입으로 내화학성을 크게 향상하여 광도파로 소자에 적용하였다 (대한민국 특허공고 제226,442호). 불소 치환 폴리아릴렌에테르계는 폴리이미드계 고분자에 비하여 광전송 손실 (0.4 dB/cm) 그리고 복굴절률(0.004)이 많이 향상되었지만 여전히 복굴절률이 큰 편이며 높은 가공온도 (280 ℃ 이상)가 문제점이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

《》 상기한 종래기술에서의 광소자용 고분자 재료의 높은 광진행 손실, 높은 복굴절률 및 미세한 굴절률 조절, 광소자 제작 공정의 용이성 등을 개선하기 위하여 안출된 본 발명은, 분자말단에 퍼플루오로스티렌을 도입함으로써, 광통신 영역에서 C-H결합의 진동모드에 의한 물질 고유의 광흡수를 배제하여 광전송 손실을 낮추고, 광학적 복굴절성이 매우 작으며, 정밀한 굴절률 조절이 가능하고 낮은 온도에서 단시간에 광소자 제작 공정이 가능한 광도파로 소자용 화합물, 이를 이용한 코팅액 및 이를 이용한 광도파로형 광소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

생기한 목적을 달성하기 위하여 분자 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소화합물은, 폴리올과 펜타플루오로스티렌의 불소치환반응, 또는 폴리올과 퍼플루오로페닐 유

도체 및 펜타플루오로스티렌의 반응을 통하여 합성되며, 하기에 기재된 것과 같이 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물인 (화학식 1)로 표현된다.

<10> (화학식 1). 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물의 구조식

<12> 상기식에서, Z는 0 또는 S 이고, R_F 는 지방족 또는 방향족 기이며, y는 1 ~ 10의 자연수이고, y'은 0 ~ 1의 정수이고, x는 0 ~ 200까지의 정수이고,

- She 단일결합, 또는 -CO-, -SO₂-, -S- 및 -O- 로부터 선택된 하나이며, Hale F, Cl, Br 및 I 로부터 선택된 하나이다.
- 사람직하게는 y 및 y'이 1인 하기 (화학식 2)와 같은 퍼플루오로스티렌이 도입된
 불소 고분자 화합물로 표현된다.
- <16> (화학식 2). 퍼플루오로스티렌이 도입된 고분자의 구조식

<18> 상기식에서, Z는 0 또는 S 이고 바람직하게는 0 이며, 바람직한 R_F 는 -CH₂(CF₂)nCH₂-, 또는 -CH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_nCF₂CH₂-, 또는

<20> 여기서, x는 0 ~ 200, 바람직하게는 2 내지 50인 정수이고, D는 -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -CO-, -SO₂-, -O- 및 -S-로부터 선택된 하나이다. R₁ 과 R₂ 는 서로 독립적으로 H, 또는 F, Cl, Br, I 등 할로겐 원소로부터 선택되는 하나이고, m은 1 ~ 3의 자연수이다.

<21> 상기 화학식 2에 있어서, Z가 0이고, X는 2 내지 50 이고, Ar이 할로겐펜타플루오로벤젠 (halogenated pentafluorobenzene)이고, R_F 가 -CH₂(CF₂) nCH₂- 또는

-CH₂CF₂(OCF₂CF₂)_nOCF2CH₂- 또는 -CF₃ 인 화합물 말단에 퍼플루오로 스티렌이 도입된 불소 화합물을 합성 할 수 있다.

- <22> (화학식 1)에서 x 및 y'이 0 인 경우에는 하기 (화학식 3)과 같은 퍼플루오로스티 렌이 도입된 불소 화합물로 표현된다.
- <23> (화학식 3). 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소화합물의 구조식

<25> 상기 식에서, R_F는 지방족 혹은 방향족 화합물이고, y는 자연수 1 ~ 10이다, 바람 직하게는 Z는 0이고, y = 1인 경우 R_F는 바람직하게는 치환 혹은 비치환 알킬기이고, y

= 2인 경우 R_F는 상기 (화학식 2)의 R_F와 동일한 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물을 합성 할 수 있다.

출력 일자: 2003/7/14

또한, y = 2 인 경우 R_F 는 -CH₂(CF₂)_nCH₂- 또는 -CH₂CF₂(OCF₂CF₂)_nOCF₂CH₂- 또는
CF₃
인 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물을
합성할 수 있다.

<27> y = 3의 경우, Rp는 방향족 혹은 지방족 기이고, 더욱 바람직하게는

- <29> 여기서, M은 C-CH₃, C-CF₃, C-CCl₃ 및 C-CBr₃, 로부터 선택된 하나, 또는 N, P, P=0로 부터 선택된 하나이다.
- <30> 그리고 y = 4 이상의 경우 -Z-R_F는 방향족 혹은 지방족 폴리올인 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소화합물의 합성이 가능하다.
- 《31》 상기 (화학식 2)의 화합물은 지방족 또는 방향족 디올과 불소치환된 방향족 화합물을 DMAc(dimethylacetamide) 용매로 완전히 용해시키고 염기, 바람직하게는 NaOH 또는 K2CO3를 첨가하여 그 결과로 생성된 혼합물을 질소 분위기 하의 상온에서 교반시킨 후; 펜타플루오로스티렌을 첨가하여 다시 교반시켜 반응된 혼합물을 에테르 및 탈이온수 혼합액을 이용하여 추출하고; 추출된 에테르층을 탈수하고 에테르를 증발시킨 후, 상온에서 건조시킴으로써 제조될 수 있다.

1020020040901

출력 일자: 2003/7/14

어래의 (화학식 4)는 퍼플루오로스티렌이 말단에 도입된 대표적인 고분자이다. (화학식 4)에서 표현된 화학 구조 외에 상기 반응을 통하여 파라 위치 등에 치환반응이 일어난 유도체도 일부 미량 생성된 혼합물로 얻을 수 있다. 이러한 유도체는 별도의 분리없이 사용되어 광도파로의 굴절률을 조절한다. 하기 대표식에서 a는 반복단위구조의 수로서 바람직하게는 2 내지 50 이다.

<33> (화학식 4). 퍼플루오로스티렌이 말단에 도입된 대표적인 고분자의 화학구조

<35>

$$F = \bigcap_{F} F = OCH_2CF_2(OCF_2CF_2)_2OCF_2CH_2 = \bigcap_{F} F = OCH_2CF_2(OCF_2CF_2CF_2CH_$$

상기 (화학식 3)의 화합물은 알콜기를 가진 RF로부터 선택된 화합물, 바람직하게는 디올 또는 트리올인 화합물과 펜타플루오로스티렌을 DMAc(dimethylacetamide) 용매로 완전히 용해시키고 염기, 바람직하게는 NaOH 또는 K2CO3를 첨가하여 그 결과로 생성된 혼합물을 질소 분위기 하의 상온에서 교반시킨 후; 반응된 혼합물을 에테르 및 탈이온 수 혼합액을 이용하여 추출하고; 추출된 에테르층을 탈수하고 에테르를 증발시킨 후, 상온에서 건조시킴으로써 제조될 수 있다.

상기 반응에 의하여 (화학식 5)와 (화학식 6)의 화학 구조식을 갖는 대표적인 퍼플루오로스티렌이 말단에 도입된 화합물을 합성한다, 합성된 화합물에는 (화학식 5)와 (화학식 6)에서 표현된 화학 구조 외에 상기 반응을 통하여 파라 위치 등에 치환 반응이 일

어난 유도체도 일부 미량 생성된 혼합물로 얻을 수 있다. 이러한 유도체는 별도의 분리 없이 사용되어 광도파로의 굴절률과 경화 특성을 조절할 수 있다.

<38> (화학식 5). (화학식 3)에서 y = 2인 대표적인 화합물.

$$(Aa)$$

$$(Ab)$$

$$(Ac)$$

$$(Ad)$$

$$(Ad)$$

$$(Ad)$$

$$(Ad)$$

$$(Ad)$$

$$(Ad)$$

$$(Ad)$$

$$(Ad)$$

<40> (화학식 6). (화학식 3)에서 y = 3인 대표적인 화합물의 화학 구조식.

또한, 분자 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소화합물을 이용한 광도파로형 광소자에 사용되는 고분자 재료는, 광전송 손실을 줄이고 정밀한 굴절률 조절과 점도 조절을 위하여 (화학식 2) 또는 (화학식 3)의 화합물과 광개시제 및 (화학식 7)의 반응성 불

소 치환 아크릴레이트 화합물과 혼합하여 사용한다. 광개시제는 스티렌기를 반응개시 시킬 수 있는 어떤 광개시제도 가능하나 대표적으로는 CIBA GEIGY사에서 판매하는 Irgacure 184, Irgacure 651 등을 사용할 수 있다.

<43> (화학식 7) 불소계 아크릴레이트 화합물의 구조식

<45> 여기서 A는 불소치환된 지방족 또는 방향족기이며, Y는 H 또는 CH3 이다.

성기 (화학식 7)의 화합물은 불소치환된 디올화합물과 아크릴로일 크로라이드 (Acryloyl chloride)를 트리에틸아민 존재 하에서 반응하여 얻는다. (화학식 8)은 합성된 대표적인 화합물의 분자 구조식이다.

<48> (화학식 8). (화학식 7)에 표현된 대표적인 화합물의 분자 구조

1020020040901

출력 일자: 2003/7/14

<49>

$$O-(CH_2)_2O \longrightarrow CF_3 \longrightarrow O(CH_2)_2O \longrightarrow Cd$$

또한, 분자 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소화합물을 이용한 광도파로형 광소자에 사용되는 고분자 재료로, 경화 밀도 조절, 박막 적충성 및 기판과의 접착성 보완을 위해, (화학식 1)의 화합물과 광개시제 및 (화학식 7) 또는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리스(2-히드록시 에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 펜타에리스롤 트리아크릴레이트와 같은 상용화된 반응성 아크릴레이트 화합물과 혼합하여 사용할 수 있다.

하여 0.2 µm 이상의 미세한 입자를 제거시키고 난 후에 다양한 종류의 기판, 바람직하게 는 실리콘 웨이퍼 기판에 스핀 코팅한 후, 질소 대기하의 자외선 경화기에 의한 자외선 경화를 통하여 박막이 제조된다.

- 상기 코팅제 혼합물은 상기 화학식 1 의 불소화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 불소화합물30~70중량%, 상기 화학식 7 또는 8 의 아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 아크릴레이트 30~70중량% 및 광개시제 0.5~ 4중량%를 포함하는 코팅액인 것이 바람직하다.
- 본 발명인 불소화합물을 이용한 광도파로형 광소자는, 평면 기판상에 형성된 하부 클래딩층과 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과 상기한 코어층 상에 형성된 상 부 클래딩층을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층 및 클래딩층은 상 기 불소화합물을 포함시킴으로써 제조될 수 있다. 또한, 상기한 코팅액을 기판상에 코팅 함으로써 광도파로형 광소자를 제작할 수 있다.
- 지분자 광도파로 소자의 제작 공정은 다음과 같다. 고분자 소자 제작을 위한 기판으로는 고분자 판, 유리, 실리카 판 등 다양하게 사용 가능하며, 바람직하게는 실리콘웨이퍼 기판을 이용하며, 기판 위에 광도파로의 하부 클래딩으로서 실리카층을 형성하거나 또는 본 발명의 고분자 용액증 코아층 고분자 용액보다 굴절률이 낮은 본 발명의 고분자를 코팅하고 경화한다. 박막의 형성은 상기한 방법에 의하여

수행된다. 하부클래딩층 위에 본 발명의 고분자인 광도파로 코아 물질을 코팅하고 경화한 후, 포토리소그라피 공정을 통하여 광도파로 패턴을 형성시키고, 반응성 이온 식각 (Reactive Ion Etching, RIE) 혹은 유도쌍 플라즈마 (Inductive Coupled Plasma, ICP) 식각 공정을 이용하여 광도파로 중앙 부분을 제외한 지역을 식각하고, 마지막으로 상부 클래딩층용 고분자를 코팅하여 경화함으로써 제조된다. 본 광소자를 절단 및 연마함으로써 광파의 입출력용 소자의 단면이 형성된다.

- 지플루오로스티렌이 분자 말단에 도입된 불소화합물의 분자구조는 아크릴레이트계에 비하여 높은 불소함유율을 가지므로, C-H 결합의 진동에 의한 물질 고유의 광흡수를 배제하여 광통신 영역에서의 광진행 손실이 아주 낮으며, 분자 구조에 의한 광학적 복굴절성이 아주 작아 편광 무의존 광소자의 제작이 용이하고(표 1), 극성 관능기가 전혀 없어 흡습성이 작다. 또한, 도 (1)에서 알 수 있듯이, 서로 다른 알코올을 가진 화합물 또는 중합체의 혼합을 통하여 정밀한 굴절률 조절이 가능하며, 상기한 화합물간의 브랜드에 의하여 좀더 미세한 굴절률의 조절도 가능하다. 또한, 자외선 경화 또는 열경화 반응에 의해 박막 형성이 용이하고 열안정성 및 내화학성이 뛰어난 우수한 광도파로형 광소자가 제조될 수 있다.
- <56> 다음의 실시예는 본 발명을 좀더 구체적으로 설명하는 것이지만, 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아니다.
- <57> 실시예 1 화학식 (A)로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물의 제조.
- <58> 100 mL 삼구 플라스크에 3.0 g (16.12 mmol)의 헥사플로로벤젠과 5.17 g (19.70 mmol)의 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플로로-1,6-헥산디올을 넣은 후, 46 mL의

DMAc 용매로 완전히 용해시켰다. 이 반응 플라스크에 2.05 g의 NaOH를 첨가한 후 그 결과로 생성된 혼합물을 질소 대기 하에서 상온에서 24 시간 동안 교반한다. 그 후, 1.39 g (7.16 mmol)의 펜타플루오로스티렌을 넣고 12시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 탈이온수와 에테르를 사용하여 추출한다. 추출된 에테르층을 마그네시움설페이트를 사용하여 탈수하고 회전증발기로 에테르를 증발시킨다. 생성된 매우 점성이 큰 액체 화합물은 상온에서 진공펌프를 사용하여 건조시켰다. 1H-NMR (Acetone d₆): 84.90 (m), 5.75 (d of d), 6.04 (d of d), 6.68 (d of d). Mn = 2,560 (NMR).

- <59> 실시예 2 화학식 (B)로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물의 제조.
- 실시예 1에서 반응물로 헥사플루오로벤젠 대신에 4.87 g (19.70mmol)의 브로모펜타 플루오로벤젠을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같다. 1H-NMR (Acetone d₆). δ
 4.92 (m), 5.73 (d of d), 6.04 (d of d), 6.67 (d of d). Mn = 2,900 (NMR).
- <61> 실시예 3 화학식 (C)로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물의 제조.
- **62> 100 mL 삼구 플라스크에 2.26 g (12.15 mmol)의 핵사플로로벤젠과 6.09 g (14.85 mmol)의 퍼플루오로테트라에틸렌 글리콜을 넣은 후, 47 mL의 DMAc 용매로 완전히 용해시켰다. 이 반응 플라스크에 1.54 g의 NaOH를 첨가한 후 그 결과로 생성된 혼합물을 질소대기 하에서 상온에서 24 시간 동안 교반한다. 그 후, 1.05 g (5.40 mmol)의 펜타플루오로스티렌을 넣고 12시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 탈이온수와 에테르를 사용하여추출한다. 추출된 에테르층을 마그네시움설페이트를 사용하여 탈수하고 회전증발기로 에테르를 증발시킨다. 생성된 액체 화합물은 상온에서 진공펌프를 사용하여 건조시켰다. 1H-NMR (CDCl₃). δ 4.48(m), 5.66 (d of d), 6.03 (d of d), 6.59 (d of d). Mn = 3,150 (NMR).

<63> 실시예 4 화학식 (D)로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물의 제조.

실시예 3에서 반응물로 헥사플루오로벤젠 대신에 3.0 g (12.15 mmol)의 브로모펜타 플루오로벤젠을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 같다. 1H-NMR (Acetone d₆): δ
 4.50 (m), 5.65 (d of d), 6.03 (d of d), 6.60 (d of d). Mn = 3,470 (NMR)

<65> 실시예 5 화학식 (E)로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물의 제조.

(66) 100 mL 삼구 플라스크에 3.0 g (16.12 mmol)의 핵사플로로벤젠과 6.62 g(19.70 mmol)의 2, 2- 비스(4-히드록시페닐)핵사플로로프로판을 넣은 후, 55 mL의 DMAc 용매로 완전히 용해시켰다. 이 반응 플라스크에 2.05 g의 NaOH를 첨가한 후 그 결과로 생성된 혼합물을 질소 대기 하에서 상온에서 24 시간 동안 교반한다. 그 후, 1.39 g (7.16 mmol)의 펜타플루오로스티렌을 넣고 12시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 탈이온수와 에테르를 사용하여 추출한다. 추출된 에테르층을 마그네시움설페이트를 사용하여 탈수하고 회전증발기로 에테르를 증발시킨다. 생성된 백색 고체 화합물을 30℃ 진공 오븐에서 건조시켰다. 1H-NMR (Acetone d₆): δ 5.80 (d of d), 6.09 (d of d), 6.74 (d of d), 7.26(d), 7.43 (d). Mn = 2,980 (NMR).

<67> 실시예 6 화학식 (F)로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물의 제조.

(48> 100 mL 삼구 플라스크에 5.0 g (14.97 mmol)의 데카플로로바이페닐과 6.15 g (18.29 mmol)의 2, 2- 비스(4-히드록시페닐)헥사플로로프로판을 넣은 후, 63 mL의 DMAc 용매로 완전히 용해시켰다. 이 반응 플라스크에 1.90 g의 NaOH를 첨가한 후 그 결과로 생성된 혼합물을 질소 대기 하에서 상온에서 24 시간 동안 교반한다. 그 후, 1.29 g (6.64 mmol)의 펜타플루오로스티렌을 넣고 12시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 탈이온

수와 에테르를 사용하여 추출한다. 추출된 에테르층을 마그네시움설페이트를 사용하여. 탈수하고 회전증발기로 에테르를 증발시킨다. 생성된 백색 고체 화합물을 30℃ 진공 오 븐에서 건조시켰다. 1H-NMR (Acetone d₆): δ 5.82 (d of d), 6.11 (d of d), 6.75 (d of d), 7.30 (d), 7.43 (d). Mn = 3,610 (NMR).

<69> 실시예 7 화학식 (Aa)로 표시되는 화합물의 제조.

100 mL 삼구 플라스크에 5.0 g (13.81 mmol)의 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플로로-1,8-옥탄디올과 5.36 g (27.62 mmol)의 펜타플루오로스티렌을 넣은 후, 59 mL의DMAc 용매로 완전히 용해시켰다. 이 반응 플라스크에 1.44 g의 NaOH를 첨가한 후 그 결과로 생성된 혼합물을 질소 대기 하에서 상온에서 10 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 냉각시키고 탈이온수와 에테르를 사용하여 추출한다. 추출된 에테르층을 마그네시움설페이트를 사용하여 탈수하고 회전증발기로 에테르를 증발시킨다. 생성된 백색 고체 화합물을 30℃ 진공 오븐에서 건조시켰다. 1H-NMR (CDCl₃): δ 4.48 (t, 4H), 5.67 (d of d, 2H), 6.05 (d of d, 2H), 6.61 (d of d, 2H).

<71> 실시예 8 화학식 (Ac)로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물의 제조.

실시예 7에서 반응물로 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플로로-1,8-옥탄디올 대신에 5.66 g (13.81 mmol)의 퍼플루오로테트라에틸렌 글리콜을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 같다. 1H-NMR (CDCl₃): δ 4.64 (t, 4H), 5.66 (d of d, 2H), 6.05 (d of d, 2H), 6.60 (d of d, 2H).

<73> 실시예 9 화학식 (Ab)로 표시되는 화합물의 제조.

<75> 실시예 10 화학식 (Ad)로 표시되는 화합물의 제조.

(76) 100 mL 삼구 플라스크에 5.0 g (14.27 mmol)의 9,9-비스(4-히드록시페닐)플로오렌과 5.54 g (28.54 mmol)의 펜타플루오로스티렌을 넣은 후, 60 mL의 DMAc 용매로 완전히용해시켰다. 이 반응 플라스크에 1.48 g의 NaOH를 첨가한 후 그 결과로 생성된 혼합물을 질소 대기 하에서 상온에서 8 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 냉각시키고 탈이온수와 에테르를 사용하여 추출한다. 추출된 에테르층을 마그네시움설페이트를 사용하여 탈수하고 회전증발기로 에테르를 증발시킨다. 생성된 백색 고체 화합물을 30℃ 진공 오븐에서 건조시켰다. 1H-NHR (Acetone d₆): δ 5.77 (d of d, 2H), 6.07 (d of d, 2H), 6.70 (d of d, 2H), 7.00 (d, 4H), 7.20 (d, 4H), 7.33 (t, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.46(d, 2H), 7.88 (d, 2H).

<77> 실시예 11 화학식 (Ba)로 표시되는 화합물의 제조.

<78> 100 mL 삼구 플라스크에 3.0 g (9.79 mmol)의 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄과 5.70 g (29.38 mmol)의 펜타플루오로스티렌을 넣은 후, 49 mL의 DMAc 용매로 완전히 용

해시켰다. 이 반응 플라스크에 1.57 g의 NaOH를 첨가한 후 그 결과로 생성된 혼합물을 질소 대기 하에서 상온에서 8 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 탈이온수와 에테르를 사용하여 추출한다. 추출된 에테르층을 마그네시움설페이트를 사용하여 탈수하고 회전증 발기로 에테르를 증발시킨다. 생성된 백색 고체 화합물을 30℃ 진공 오븐에서 건조시켰다. 1H-NMR (Acetone d₆): δ 2.16 (s, 3H), 5.78 (d of d, 3H), 6.08 (d of d, 3H), 6.73 (d of d, 3H), 7.04 (d, 6H), 7.10 (d, 6H).

- <79> 실시예 12 화학식 (Bb)로 표시되는 반복단위를 갖는 화합물의 제조.
- 실시예 11에서 반응물로 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄 대신에 1.23 g (9.79 mmol)의 1,2,4-벤젠트리올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 같다.
- ^{<81>} 1H-NMR (Acetone d_6): 8 5.3 (d of d, 3H), 5.4 (d of d, 3H), 6.3 (s, 3H), 6.9 (d of d, 3H).
- <82> 실시예 13 화학식 (Cb)로 표시되는 화합물의 제조.
- (83> 100 mL 삼구 플라스크에 5.0 g (13.81 mmol)의 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플 로로-1,8-옥탄디올을 넣은 후, 80 mL의 THF 용매로 완전히 용해시켰다. 이 반응플라스크에 3 g의 트리에틸아민을 첨가한다. 질소 대기 하에서 반응기의 온도를 0℃ 이하로 유지하면서 아크릴로일 크로라이드를 천천히 적하한 후 3시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 여과하여 생성된 염을 제거한 후 탈이온수와 에테르를 사용하여 추출한다. 추출된 에테르층을 마그네시움설페이트를 사용하여 탈수하고 회전증발기로 에테르를 증발시킨다. 생성된 액체 화합물을 진공 증류하여 순수한 화합물을 얻는다. 1H-NMR (CDC13): d 4.66 (t, 4H), 5.99 (d, 2H), 6.22 (q, 2H), 6.54 (d, 2H).

<84> 실시예 14. 분자 말단에 퍼플루오로스티렌을 함유한 화학식(1) 또는 화학식(2)를 포함한 고분자 코팅액 제조.

《85》 실시예 1 ~ 12에서 제조된 말단에 퍼플루오로스티렌을 함유한 화합물과 광개시제로 Irgacure 651을 혼합하고 점도에 따라 10 ~ 100 중량%로 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(PGMEA) 혹은 시클로헥사논 용매에 용해시켰다. 이 용액에 화학식(5)의 화합물과 반응성 아크릴레이트 10 ~ 60 중량%로 혼합하여 생성된 용액을 0.2㎞ 테프론 필터로 여과하여 광도파로 소자의 코아 및 클래딩 층으로 사용되는 코팅 용액을 제조한다. 아래 표1는 각 성분 및 성분의 함량에 따른 경화 후 생성된 박막의 굴절률과 광손실을 나타내었다.

<86> 표1. 성분 및 성분의 함량에 따른 경화 후 생성된 박막의 굴절률과 광손실

<87>

실험 번호	성분	함량	굴절률	광손실
1	화합물 (B)	70 wt%		
	광개시제 (Irgacure 651)	1 wt%	1.4540	0.16 dB/cm
	용매 (PGMEA)	29 wt%		
2	화합물 (C)	70 wt%		
	광개시제 (Irgacure 651)	1 wt%	1.3910	0.15 dB/cm
	용매 (PGMEA)	29 wt%		
3	화합물 (D)	70 wt%	1.4110	0.17 dB/cm
	광개시제 (Irgacure 651)	1 wt%		
	용매 (PGMEA)	29 wt%		
4	화합물 (F)	40 wt%	1.4930	0.21 dB/cm
	광개시제 (Irgacure 651)	1 wt%		
	용매 (cyclohexanone)	59 wt%		
5	화합물 (B)	40 wt%	1.4790	0.3 dB/cm
	화합물 (Ba)	15 wt%		
	광개시제 (Irgacure 651)	1 wt%		
	용매 (cyclohexanone)	44 wt%		
6	화합물 (B)	40 wt%		
	화합물 (Cb)	30 wt%		
	화합물 (Cc)	10 wt%	1.4450	0.34 dB/cm
	펜타에리스롤 트리아크릴레이트	19 wt%		
	광개시제 (Irgacure 651)	1 wt%		
7	화합물 (B)	40 wt%	1.4320	0.31 dB/cm
	화합물 (Cb)	25 wt%		
	화합물 (Cc)	25 wt%		
	펜타에리스를 트리아크릴레이트	9 wt%		
	광개시제 (Irgacure 651)	1 wt%		

조용> 표 (1)의 굴절률은 프리즘 커플러로 측정하였으며, 광진행손실은 굴절률 정합액을
 사용한 슬렙도파로의 함침법을 이용하여 측정하였다. 굴절률 및 광진행손실은 1550nm 파장에서 측정되었다.

<89> 실시예15. 정밀한 굴절률 조절법

공도파로 소자에서는 단일모드의 광이 진행하기 위하여 도파로 코아를 형성하는 층과 클래딩을 형성하는 층의 정밀한 굴절률의 조절이 필요하다. 이러한 미세한 굴절률 조절은 굴절률이 서로 다른 실시예14에 기술한 본 발명의 코팅액을 서로 중량비로 혼합하

므로서 쉽게 얻을 수 있다. 도2은 실시예14의 표1에 기술한 실험번호6과 7의 혼합으로 언어진 굴절률 변화를 도시하였다.

'91' 실시예16. 분자 말단에 퍼플루오로스티렌을 함유한 화학식(1) 또는 화학식(2)를 포함한 고분자 코팅액을 이용한 고분자의 박막 제작.

《92》 실시예14에서 제조된 말단에 퍼플루오로스티렌을 함유한 고분자 코팅액을 0.2 μm 테프론 필터로 여과한다. 다양한 종류의 기판, 바람직하게는 실리콘 웨이퍼 기판상에서 500 ~ 5000 rpm의 속도로 스핀 코팅한 후, 질소 대기 하의 수은 램프를 이용하여 광도가 5 ~ 200 mW/cm² 정도의 바람직하게는 10 ~ 50 mW/cm² 정도의 자외선으로 2 ~ 30분간 경화시킨 후 열판 (Hot plate) 상에서 100 ~ 200℃에서 0.5 ~ 1시간 동안 열 경화하여 고분자 박막을 만든다. 생성된 박막은 내화학성이 뛰어나 다층 박막에 의한 광소자 제작이 용이하다.

<93> 실시예 17 본 발명의 고분자를 이용한 광소자 제작.

고분자 소자 제작을 위한 기판으로는 일반적으로 실리콘 웨이퍼를 이용할 수 있다. 준비된 기판 위에 광도파로의 하부 클래딩으로서 실리카 층을 형성하거나 또는 본 발명의 코아층 고분자 보다 굴절률이 약 0.3 ~ 1 % 낮은 본 발명의 고분자를 코팅하여 경화한다. 박막의 형성은 실시예 16에 기재된 바와 같은 방법으로 수행하였다. 하부 클래딩층 위에 본 발명의 고분자인 광도파로 코아 물질을 코팅하고 경화한 후 광도파로의 형성을 위해서 포토마스크를 정렬하고 포토리쏘그라피를 이용하여 광도파로 패턴을 형성시켰다. 다음으로 반응 이온 식각 (Reactive ion etching, RIE) 혹은 유도쌍 플라즈마 (Inductive Coupled Plasma, ICP) 공정을 이용하여 광도파로 중앙 부분을 제외한 지역을 식각한다. 마지막으로 하부 클래팅으로 사용한 고분자 용액과 동일한 재료를 상부 클래

당층으로 하여 코팅하고 경화하여 최종 광소자를 제작하였다. 필요시 상부 클래팅층 위에 광소자 구동을 위한 구동 전극 형성을 위한 공정이 추가될 수 있다. 완성된 광소자웨이퍼는 절단기(sawer) 및 연마기(polisher)를 각각 사용하여 절단(dicing) 및 연마(polishing)함으로써 광파의 입출력용 소자의 단면(end face)를 형성시킬 수 있었다.

본 발명의 바람직한 구체예에 대하여 상술하였는 바, 당업자는 본 발명이 상기 구체예로 한정되지 않으며, 본 발명의 범주를 벗어나지 않는 한 다양한 변화, 수정 및 균등물의 치환이 가능하다는 것을 이해할 것이다.

【발명의 효과】

- 《96》 상기한 바와 같이, 분자 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소화합물은 분자 구조에 있어서 불소함유율이 높기 때문에 광통신 영역에서의 분자 진동에 의한 물질 고유의 광흡수를 배제하여 광진행 손실이 아주 낮은 효과가 있다.
- 또한, 분자 구조에 의한 광학적 복굴절성이 매우 작아 편광 무의존 광소자의 제작이 용이하고, 서로 다른 알코올을 가진 화합물 또는 중합체의 혼합을 통하여 정밀한 굴절률 조절이 가능하며, 극성 관능기가 전혀 없어 흡습성이 작은 효과가 있다. 또한, 자외선 경화 또는 열경화에 의해, 박막 형성이 용이하고 열안정성 및 내화학성이 뛰어난, 우수한 광도파로형 광소자를 제조할 수 있다.

1020020040901

출력 일자: 2003/7/14

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 (1)과 같은 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물. (화학식 1)

상기 화학식 (1)에서, Z는 0 또는 S 이고, R_F 는 지방족 또는 방향족 기이며, y는 $1\sim 10$ 의 자연수이고, y'은 $0\sim 1$ 의 정수이고, x는 $0\sim 200$ 까지의 정수이고,

B는 단일결합, 또는 -CO-, -SO₂-, -S- 및 -O- 로부터 선택된 하나이며, Hal은 F, Cl, Br 및 I 로부터 선택된 하나이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, y 및 y'은 1이고, R_F 는 -CH₂(CF₂)_nCH₂-, 또는 -CH₂CF₂O(CF₂CF₂O)_nCF₂CH₂-, 또는

n은 1 ~ 12의 자연수이고, D는 -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -CO-, -SO₂-, -O- 및 -S-로부터 선택된 하나이며, R₁ 과 R₂ 는 서로 독립적으로 H, 또는 F, Cl, Br, I 등 할로겐 원소로부터 선택되는 하나이고, m은 1 ~ 3의 자연수인 것을 특징으로 하는 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, Z는 0 이고, x 가 2 내지 50인 것을 특징으로 하는 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, Ar이 할로겐펜타플루오로벤젠 (halogenated pentafluorobenzene)이고, R_F 가 -CH₂(CF₂)_nCH₂- 또는 -CH₂CF₂(OCF₂CF₂)_nOCF₂CH₂- 또는

$$- \underbrace{CF_3}_{CF_3} \underbrace{C}_{CF_3}$$

인 것을 특징으로 하는 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이

도입된 불소 화합물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, y는 1 ~ 10의 자연수이고 x 및 y'이 0 인 것을 특징으로 하는 화합물의 말단에 퍼플루오로 스티렌이 도입된 불소화합물.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, y 가 1 이고, R_F는 치환 혹은 비치환 알킬기인 것을 특징으로 하는 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, y=2 이고, Z는 0 이며 R_F 는 $-CH_2(CF_2)_nCH_2-$, 또는 $-CH_2CF_2$ 0($CF_2CF_2O)_nCF_2CH_2-$, 또는

상기 n은 1 ~ 12의 자연수이고, D는 -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -CO-, -SO₂-, -O- 및 -S-로부터 선택된 하나이고, R₁ 과 R₂ 는 서로 독립적으로 H, 또는 F, Cl, Br, I 등 할 로겐 원소로부터 선택되는 하나이고, m은 1 ~ 3의 자연수인 것을 특징으로 하는 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물.

【청구항 8】

【청구항 9】

제 5 항에 있어서, y는 3이고 R_F는 하기 화학식의 화합물 중의 하나인 것을 특징으로 하는 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물.

$$R_F = \bigcirc M \bigcirc M \bigcirc Or \bigcirc Or \bigcirc I$$

여기서, M은 C-CH₃, C-CF₃, C-CCl₃, C-CBr₃, N, P 및 P=O 로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나이다.

【청구항 10】

제 5 항에 있어서, y 는 4 ~ 10의 자연수이고 -Z-R_F는 방향족 혹은 지방족 폴리올 인 것을 특징으로 하는 화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 불소 화합물.

【청구항 11】

화합물 말단에 퍼플루오로스티렌이 도입된 제 1 항의 불소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 불소 화합물, 하기 화학식 (7)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 아크릴레이트 화합물 및 광개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅액.

(화학식 7)

상기 화학식 (7)에서 A는 불소치환된 지방족 또는 방향족기이며, Y는 H 또는 CH3이다.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, A는 -CH₂(CF₂)_nCH₂- 또는 -CH₂CF₂(OCF₂CF₂)_nOCF₂CH₂- 또는 -(CH₂)_nO-(CH₂)_nO-(CH₂)_n-

인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅액.

1020020040901

출력 일자: 2003/7/14

【청구항 13】

제 1 항의 화합물 말단에 퍼플루오로스틸렌이 도입된 불소 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 불소 화합물 30 ~ 70 중량% 및 하기 화학식 (7)의 아크릴 레이트 화합물 30 ~ 70 중량% 및 광개시제 0.5 ~ 4 중량%를 포함하는 것을 특징으로하는 코팅액.

(화학식 7)

상기 화학식 (7)에서 A는 불소치환된 지방족 또는 방향족기이며, Y는 H 또는 CH3이다.

【청구항 14】

평면 기판상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층 상에 형성된 상부 클래딩층을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서, 상기한 코어층 및 클래딩층은 제 1항 내지 10항 중 어느 한 항의 불소화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 광도파로형 광소자.

【청구항 15】

평면 기판상에 형성된 하부 클래딩층과, 상기한 하부 클래딩층 상에 형성된 코어층과, 상기한 코어층 상에 형성된 상부 클래딩층을 포함하는 광도파로형 광소자에 있어서 상기한 코어층 및 클래딩층은 제 11항 또는 제 12항의 코팅액을 포함하는 것을 특징으로하는 광도파로형 광소자.

1020020040901

출력 일자: 2003/7/14

【도면】



